

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AN

(11)Publication number : 2002-134131

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 2000-322671

(71)Applicant : TOHO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.2000

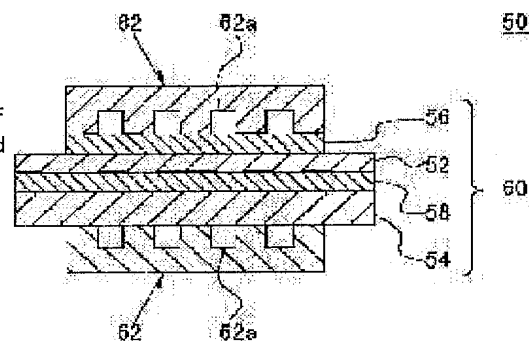
(72)Inventor : UKAI KENJI  
MIZUTANI YASUNOBU

## (54) SUPPORTING MEMBRANE TYPE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a supporting membrane type solid electrolyte fuel cell having high reliability, high output, and high output density per unit volume.

SOLUTION: The supporting membrane type SOFC has an electrolyte electrode joined body 60 formed by joining a fuel electrode supporter 54 and an air electrode 56 to both surfaces of an electrolyte thin membrane 52, comprising a first solid electrolyte showing oxygen ion conductivity, and as a fuel electrode support body 34, cermet of a first catalyst and a second solid electrolyte showing oxygen ion conductivity, whose flexural strength is 500 Mpa or higher is used. More specifically, the second solid electrolyte is preferably stabilized zirconia, containing 2-4 mol% of yttria or 3-6 mol% of scandia. An intermediate layer 38, comprising cermet of the second catalyst and a third solid electrolyte whose oxygen ion conductivity at 800° C is 0.1 S/cm or higher, is preferably installed between an electrolyte thin membrane 32 and the fuel electrode support body 34.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-134131

(P2002-134131A)

(43)公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テーマコード*(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 8/02             |      | H 0 1 M 8/02 | E 5 H 0 1 8 |
| 4/86                     |      | 4/86         | K 5 H 0 2 6 |
| 8/12                     |      | 8/12         | U           |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-322671(P2000-322671)

(22)出願日 平成12年10月23日(2000.10.23)

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 鶴飼 健司

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

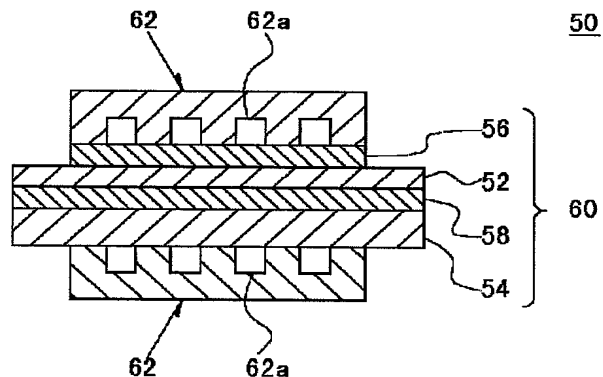
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 支持膜式固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 信頼性が高く、高出力が得られ、しかも、単位体積当たり出力密度の高い支持膜式固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる電解質薄膜52の両面に燃料極支持体54及び空気極56を接合した電解質電極接合体60を備えた支持膜式S O F Cにおいて、燃料極支持体34として、第1触媒と、曲げ強さが500MPa以上である酸素イオン導電性を示す第2固体電解質とのサーメットを用いたことを特徴とする。具体的には、第2固体電解質は、2~4mol%のイットリア又は3~6mol%のスカンジアを含む安定化ジルコニアが好ましい。また、電解質薄膜32と燃料極支持体34の間に、第2触媒と、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である第3固体電解質とのサーメットからなる中間層38をさらに設けることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる電解質薄膜の一方の面に燃料極支持体を接合し、前記電解質薄膜の他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた支持膜式固体電解質型燃料電池において、

前記燃料極支持体は、第1触媒と、曲げ強さが500MPa以上である酸素イオン導電性を示す第2固体電解質とのサーメットからなることを特徴とする支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記第2固体電解質は、2～4mol%のイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含むイットリア安定化ジルコニアである請求項1に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記第2固体電解質は、3～6mol%のスカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項1に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記第1固体電解質は、9～12mol%のスカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項1、2又は3に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記電解質薄膜と前記燃料極支持体の間に、第2触媒と、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である第3固体電解質とのサーメットからなる中間層が設けられていることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記第3固体電解質は、9～12mol%のスカンジア(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項5に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持膜式固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、都市における分散形電源、コジェネレーションシステム、自動車用燃料電池等として好適な支持膜式固体電解質型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池（以下、これを「SOFC」という。）は、電解質として酸素イオン導電性固体電解質を用いた燃料電池である。その電池構造は、円筒方式、平板方式及び一体積層方式に大別される。これらの内、平板方式は、内部抵抗が比較的小さいために発電効率がよく、かつ、薄い電池を積層するために単位容積当たりの出力密度も高いという利点がある。

【0003】平板方式のSOFCは、さらに、自立膜式と支持膜式に大別される。図5（a）に、自立膜式のSOFCの概略構成図を示す。図5（a）において、自立

膜式のSOFC10は、厚さ300～500μmの自立した電解質板12の両面に、厚さの薄い燃料極14及び空気極16を接合して電解質電極接合体18とし、この電解質電極接合体18の両面を、セパレータ20、20で挟んだ構造を取る。

【0004】自立膜式のSOFC10の作動温度は、一般に、約1000℃であるので、電池反応が速やかに進行する。また、内部改質が可能であるので、電池のコンパクト化、高効率化が可能である。さらに、自立膜式のSOFCは、研究実績が多く、信頼性、耐久性が確認されている。

【0005】しかしながら、自立膜式のSOFC10は、作動温度まで昇温させるのに長時間を要する。また、SOFC10の周辺部材に耐熱性のある高価な材料を使用する必要がある、ガスシールも難しいという問題がある。これを避けるためには、SOFC10の作動温度を下げる必要があるが、単にSOFC10の作動温度を下げるだけでは、電解質板12の抵抗が増大し、大きな出力は得られない。これは、酸素イオン導電性固体電解質の導電率は、一般に、温度に依存し、低温になるほど低下するためである。

【0006】これに対し、支持膜式のSOFC30は、図5（b）に示すように、厚さの極めて薄い電解質薄膜32を、厚さの厚い燃料極（以下、これを「燃料極支持体」という。）34で支持し、さらに、電解質薄膜32の他方の面に厚さの薄い空気極36を接合して電解質電極接合体38とし、この電解質電極接合体38の両面を、セパレータ40、40で挟んだ構造を取る。

【0007】電解質薄膜32の抵抗は、比抵抗と厚さに比例するので、電解質薄膜32の比抵抗が増加しても、その厚さを薄くすれば、電解質薄膜32全体の抵抗を下げるができる。そのため、支持膜式のSOFC30は、出力を低下させることなく、作動温度を700～850℃程度まで下げることができる。また、これによって、周辺部材に安価なステンレス鋼等を使用できるので、SOFC30の低コスト化を図ることができる。さらに、昇温時間が短縮され、ガスシールも容易化するので、SOFC30の利便性、耐久性を向上させることができる。

【0008】このような支持膜式のSOFC30において、燃料極支持体34には、一般に、Niと、ZrO<sub>2</sub>-8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成を有するイットリア安定化ジルコニア（以下、これを「8YSZ」という。）とのサーメットが用いられる。また、電解質薄膜32には、8YSZを用いるのが一般的である（例えば、“SOLIDOXI DE FUEL CELL VI”、S.C.Singhal M.Dokiya編、p822-p829、参照。）。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】燃料極支持体は、電子の授受を行うと同時に、燃料ガスを電解質薄膜近傍まで

供給し、かつ、反応生成物を外部に排出するためのものであり、ガス透過性を有する多孔体からなる。また、8YSZ自体は、強度の弱い材料である。そのため、燃料極支持体としてNi-8YSZを用いた従来の支持膜式SOFCは、電池が割れやすく、信頼性に欠けるという問題がある。

【0010】一方、燃料極支持体の厚さを厚くすれば、燃料極支持体の強度が増すので、信頼性は高くなる。しかしながら、燃料極支持体の厚さが増すと、ガス透過性が低下し、SOFCの出力が低下するという問題がある。また、平板方式のSOFCは、これを複数積層したスタックとして使用されるのが一般的であるので、燃料極支持体が厚くなるほど、材料の使用量が増すために原料コストが増加することと、スタック全体の厚さが増し、単位体積当たりの出力密度が低下するという問題がある。

【0011】また、支持膜式SOFCの出力を向上させるには、電解質薄膜の抵抗を下げるのが重要である。一方、固体電解質の酸素イオン導電率は、材料組成によってほぼ決まる。従って、電解質薄膜として従来の8YSZを用いたまま、低温における電解質薄膜の抵抗をさらに下げるためには、電解質薄膜の厚さをさらに薄くする必要がある。しかしながら、電解質薄膜は、反応ガスを分離するセパレータとしての機能も要求されるので、膜厚が薄くなりすぎると、気密性を確保するのが困難となる。従って、電解質膜の薄膜化による支持膜式SOFCの高出力化には、限界がある。

【0012】本発明が解決しようとする課題は、信頼性が高く、高出力が得られ、しかも、単位体積当たり出力密度の高い支持膜式SOFCを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる電解質薄膜の一方の面に燃料極支持体を接合し、前記電解質薄膜の他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた支持膜式固体電解質型燃料電池において、前記燃料極支持体は、第1触媒と、曲げ強さが500MPa以上である酸素イオン導電性を示す第2固体電解質とのサーメットからなることを要旨とするものである。

【0014】高強度を有する第2固体電解質を燃料極支持体を使用すると、燃料極支持体の強度が増す。そのため、電池が割れにくくなり、支持膜式SOFCの信頼性が向上する。また、燃料極支持体の厚さを薄くできるので、単位体積当たりの出力密度が向上する。

【0015】この場合、電解質薄膜を構成する前記第1固体電解質は、9~12mol%のスカンジウム(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含むスカンジウム安定化ジルコニアが好ましい。所定量のスカンジウムを含むスカンジウム安定化ジルコニアは、8YSZに比して高い酸素イオン導電率を有してい

る。そのため、これを電解質薄膜として使用すれば、電解質薄膜自体の比抵抗を下げることができ、支持膜式SOFCの出力をさらに向上させることができる。

【0016】また、前記電解質薄膜と前記燃料極支持体の間には、第2触媒と、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である第3固体電解質とのサーメットからなる中間層を設けるのが好ましい。電解質薄膜と燃料極支持体との間に酸素イオン導電率の高い第3固体電解質を含む中間層を設けると、電解質薄膜と燃料極支持体との界面抵抗が低下する。そのため、支持膜式SOFCの発電性能をさらに向上させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の一実施の形態に係る支持膜式SOFCについて詳細に説明する。図1に、本実施の形態に係る支持膜式SOFCの断面図を示す。図1において、支持膜式SOFC50は、電解質電極接合体60の両面を、セパレータ62、62で挟んだ構造を取る。また、電解質電極接合体60は、電解質薄膜52と、燃料極支持体54と、空気極56と、中間層58とを備えている。

【0018】初めに、電解質薄膜52について説明する。電解質薄膜52は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる薄膜である。酸素イオン導電性を示す固体電解質としては、種々の材料が知られているが、本発明においては、いずれの固体電解質であっても電解質薄膜52として用いることができ、特に限定されるものではない。

【0019】電解質薄膜52に用いられる第1固体電解質としては、具体的には、安定化剤として8~10mol%のイットリアを添加したYSZ、安定化剤として9~12mol%のカルシア(CaO)を添加したカルシア安定化ジルコニア(CSZ)、安定化剤として9~12mol%のスカンジウム(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加したスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)等が好適な一例として挙げられる。中でも、ScSZは、他の材料に比して高い酸素イオン導電率を有しているので、第1固体電解質として特に好適である。

【0020】第1固体電解質としてScSZを用いる場合、ScSZ中のスカンジウム含有量は、9~12mol%が好ましい。スカンジウム含有量が9mol%未満であると、電解質薄膜52の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。また、スカンジウム含有量が12mol%を超えると、電解質薄膜52の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。ScSZのスカンジウム含有量は、さらに好ましくは、10~11mol%である。

【0021】また、第1固体電解質は、スカンジウムのみを固溶したScSZであっても良いが、イットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)又はセリア(CeO<sub>2</sub>)をさらに微量添加したものであっても良い。ScSZに対してさらにイットリ

アを添加する場合、その含有量は、2mol%以下が好ましい。イットリア含有量が2mol%を超えると、電解質薄膜52の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。イットリア含有量は、さらに好ましくは、0.5~1mol%である。

【0022】また、ScSZに対してさらにセリアを添加する場合、その含有量は、2mol%以下が好ましい。セリア含有量が2mol%を超えると、電解質薄膜52の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。セリア含有量は、さらに好ましくは、0.5~1mol%である。

【0023】また、第1固体電解質は、ScSZと、アルミナ( $Al_2O_3$ )との複合体であっても良い。ScSZとアルミナとを複合化させる場合、アルミナ含有量は、ScSZに対して2wt%以下が好ましい。アルミナ含有量が2wt%を超えると、電解質薄膜52の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。アルミナ含有量は、さらに好ましくは、0.5~1wt%である。

【0024】さらに、第1固体電解質は、ScSZに対してさらにイットリア又はセリアのいずれか一方を固溶させたものであっても良く、あるいは、双方を固溶させたものであっても良い。また、第1固体電解質は、イットリアもしくはセリアの一方、又は、双方を固溶させたScSZに対し、さらにアルミナが複合化されたものであっても良い。

【0025】なお、電解質薄膜52の厚さは、支持膜式SOFC50の作動温度において、所定の酸素イオン導電率と十分な気密性が得られるように、その材質や、後述する燃料極支持体54、空気極56及び中間層58との組み合わせを考慮して決定される。電解質薄膜52の厚さは、通常、10~20 $\mu$ m程度である。

【0026】次に、燃料極支持体54について説明する。燃料極支持体54は、電解質薄膜52を支持するためのものであり、本実施の形態に係る支持膜式SOFC50においては、第1触媒と、酸素イオン導電性を示す第2固体電解質のサーメットが用いられる。

【0027】ここで、燃料極支持体54の一部を構成する第1触媒は、燃料ガスに対する高い活性を有するものが用いられる。このような触媒としては、具体的には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)等が好適な一例として挙げられる。本実施の形態においては、上述したいずれの触媒であっても第1触媒として用いることができ、特に限定されるものではない。燃料極支持体54中の第1触媒の含有量は、支持膜式SOFC50の作動温度において三相界面が維持され、かつ、所定の電子伝導度、電解質と同等の熱膨張係数等の必要特性が得られるように、使用する第1触媒の種類、支持膜式SOFC50の作動条件等に応じて定められる。

【0028】燃料極支持体54の他の一部を構成する第

2固体電解質には、高強度を有する材料が用いられる。第2固体電解質は、具体的には、曲げ強さが500MPa以上である材料が好ましい。なお、ここでの曲げ強さとは、第2固体電解質のみからなる相対密度95%以上の焼結体について測定された値をいう。高い信頼性を有する支持膜式SOFC50を得るためには、第2固体電解質は、曲げ強さが1000MPa以上であるものが特に好ましい。

【0029】このような条件を満たす第2固体電解質の具体例としては、例えば、3~6mol%のスカンジウム(Sc $2O_3$ )を含むスカンジウム安定化ジルコニアが好適な一例として挙げられる。スカンジウム含有量が3mol%未満になると、燃料極支持体54の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。一方、スカンジウム含有量が6mol%を超えると、燃料極支持体54の曲げ強さが低下するので好ましくない。

【0030】また、第2固体電解質の他の具体例としては、例えば、2~4mol%のイットリア( $Y_2O_3$ )を含むイットリア安定化ジルコニアが好適な一例として挙げられる。イットリア含有量が2mol%未満になると、燃料極支持体54の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。一方、イットリア含有量が4mol%を超えると、燃料極支持体54の曲げ強さが低下するので好ましくない。

【0031】次に、空気極56について説明する。空気極56は、電解質薄膜52の他方の面に接合される薄膜状の電極である。空気極56には、一般に、高温の酸素雰囲気下で化学的に安定であり、かつ、高い電子導電性を有する材料が用いられる。このような材料としては、具体的には、白金などの貴金属、LaSrMnO $_3$ 、LaCaMnO $_3$ 、LaMgMnO $_3$ 、LaSrCoO $_3$ 、LaCaCoO $_3$ 等の複合酸化物が好適な一例として挙げられる。

【0032】本発明においては、上述したいずれの材料であっても空気極56として使用することができ、特に限定されるものではない。また、空気極56は、上述した材料のみを含むものであっても良く、あるいは、上述した材料とYSZ等の酸素イオン導電性固体電解質との複合体であっても良い。

【0033】次に、中間層58について説明する。中間層58は、第2触媒と、酸素イオン導電性を示す第3固体電解質とのサーメットからなる。ここで、中間層58の一部を構成する第2触媒は、燃料ガスに対する高い活性を有するものが用いられる。このような触媒としては、具体的には、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ルテニウム(Ru)等が好適な一例として挙げられる。本実施の形態においては、上述したいずれの触媒であっても第2触媒として用いることができ、特に限定されるものではない。

【0034】また、中間層58中の第2触媒の含有量

は、支持膜式SOFC50の作動温度において三相界面が維持され、かつ、所定の電子伝導度、電解質と同等の熱膨張係数等の必要特性が得られるように、使用する第2触媒の種類、支持膜式SOFC50の作動条件等に応じて定められる。さらに、中間層58に含まれる第2触媒は、燃料極支持体54に含まれる第1触媒と同一の材料を用いても良く、あるいは、異なる材料を用いても良い。

【0035】中間層58の他の一部を構成する第3固体電解質には、高い酸素イオン導電率を有する材料が用いられる。第3固体電解質は、具体的には、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である材料が好ましい。このような条件を満たす第3固体電解質の具体例としては、例えば、9~12mol%のスカンジア( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )を含むScSZが好適な一例として挙げられる。スカンジア含有量が9mol%未満になると、中間層58の酸素イオン導電率が低下し、高い出力が得られないので好ましくない。一方、スカンジア含有量が12mol%を超えると、同様に中間層58の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。ScSZのスカンジア含有量は、さらに好ましくは、10~11mol%である。

【0036】なお、第3固体電解質として用いるScSZは、スカンジアのみを固溶したものであっても良く、あるいは、スカンジアに加えて、さらに、イットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、セリア( $\text{CeO}_2$ )又はアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )のいずれか1種以上が微量添加されたものであっても良い点は、ScSZを第1固体電解質として用いる場合と同様である。また、イットリア及びセリアの添加量は、2mol%以下が好ましい点、及び、アルミナを複合化させる場合には、2wt%以下が好ましい点も、上述した第1固体電解質の場合と同様である。さらに、電解質薄膜52に用いられる第1固体電解質と、中間層58に用いられる第3固体電解質は、同一材質であっても良く、あるいは、異なる材質であっても良い。

【0037】次に、セパレータ62について説明する。セパレータ62は、燃料極支持体54及び空気極56に、それぞれ、燃料ガス及び酸化剤ガスを供給するためのものである。そのため、各セパレータ62には、それぞれ、反応ガスを供給するためのガス流路62aが設けられている。また、セパレータ62は、電解質電極接合体60で発電された電気を取り出すための集電体でもある。そのため、セパレータ62には、作動温度において安定であること、電子伝導性が高いこと、気密性を有すること等の条件を満たす材料(例えば、ランタンクロマイト系酸化物など)が用いられる。

【0038】次に、本実施の形態に係る支持膜式SOFC50の作用について説明する。図2は、SOFCの開回路電圧と実際に得られる出力電圧の一般的関係を示す模式図である。SOFCの開回路電圧は、一般に、燃料

極に供給する燃料ガスの組成によって決まる。また、開回路電圧と、SOFCに実際に電流を流したときに得られる出力電圧の差、すなわち、過電圧の大きさは、図2に示すように、電解質材料の抵抗、燃料極の反応抵抗及び空気極の反応抵抗の大きさによって決まる。SOFCの出力を向上させるためには、この過電圧を小さくする必要がある。

【0039】一方、SOFCの作動温度を下げると、電解質材料の酸素イオン導電率が下がるために、電解質材料の抵抗が増大し、過電圧に占める割合が高くなる。従来の支持膜式SOFCにおいては、電解質を薄膜化し、薄膜化された電解質を燃料極支持体で支持することによって、電解質材料全体の抵抗を下げるという手法が用いられている。

【0040】しかしながら、従来の支持膜式SOFCにおいては、燃料極支持体として、Ni-8YSZのサーメットを用いるのが一般的であった。8YSZは、相対的に高い酸素イオン導電率を有しているが、曲げ強さは約300MPaであり、材料強度が弱いという欠点がある。そのため、これを燃料極支持体の材料として用いた場合には、電池が割れやすく、信頼性に欠けるという問題がある。一方、これを避けるために、燃料極支持体を厚くすると、燃料極支持体のガス透過性が低下する。これが、燃料極の反応抵抗となって現れ、出力を低下させる原因となる。

【0041】これに対し、本発明に係る支持膜式SOFC50は、燃料極支持体54の構成材料として、例えば、2~4mol%のイットリアを固溶したYSZ、3~6mol%のスカンジアを固溶したScSZ等、高強度を有する第2固体電解質が用いられているので、燃料極支持体54の強度が高くなる。そのため、電池が割れにくくなり、支持膜式SOFC50の信頼性が向上する。

【0042】また、燃料極支持体54の強度が増加したことにより、その信頼性を低下させることなく、その厚さを薄くすることができる。例えば、Ni-8YSZを燃料極支持体に用いる場合、電池の割れを防止するには、その厚さを1mm程度にする必要があったが、本発明によれば、燃料極支持体54の厚さを0.3mm程度に薄くすることができる。そのため、燃料極支持体54のガス透過性が向上し、支持膜式SOFC50の発電出力が向上する。また、このような支持膜式SOFC50を積層したスタック全体の厚さも薄くなり、単位体積当たりの出力密度が向上する。さらに、材料使用量が減少するので、SOFC10の原料コストを削減することができる。

【0043】また、従来の支持膜式SOFCにおいては、電解質薄膜として8YSZが用いられていた。低温作動型SOFCの作動温度における電解質の酸素イオン導電率は、材料組成によってほぼ決まるので、電解質材

料として8YSZを用いたまま、電解質薄膜の抵抗をさらに下げるためには、電解質薄膜の厚さをさらに薄くする必要がある。しかしながら、電解質薄膜の厚さが薄すぎると、気密性を保つのが困難となる。従って、電解質の薄膜化による出力向上には、限界がある。

【0044】これに対し、電解質材料として、従来の8YSZに代えて、所定量のスカンジウムを固溶したScSZ等の高酸素イオン導電率を有する固体電解質材料を用いると、電解質薄膜自体の比抵抗を下げるができる。そのため、電解質薄膜の厚さが従来と同一であっても、高い発電出力が得られる。

【0045】さらに、従来の支持膜式SOFCにおいて、電解質電極接合体は、燃料極支持体と、電解質薄膜と、空気極の三層構造になっている。このような電解質電極接合体を備えた支持膜式SOFCにおいて、燃料極支持体を構成する固体電解質として、高強度を有する材料を用いると、電解質薄膜と燃料極支持体との間の界面抵抗が大きくなり、過電圧を増大させる原因となる。

【0046】これに対し、本実施の形態に係る支持膜式SOFC50のように、燃料極支持体54と電解質薄膜52との間に、酸素イオン導電率の高い第3固体電解質を含む中間層58を介在させ、電解質電極接合体60を四層構造とすると、電解質薄膜52と燃料極支持体54との間の界面抵抗を小さくすることができる。そのため、界面抵抗に起因する過電圧の増大が抑えられ、支持膜式SOFC50の発電性能がさらに向上する。

【0047】次に、本実施の形態に係る支持膜式SOFC50の製造方法について説明する。本実施の形態に係る支持膜式SOFC50は、以下の手順により作製することができる。すなわち、まず、第1触媒及び第2固体電解質を所定の比率で混合し、これを板状に成形する。なお、成形方法としては、プレス成形法、ドクターブレード法等、種々の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。次いで、得られた成形体を所定の温度で焼結して、燃料極支持体54とする。

【0048】次に、燃料極支持体54の上に、第2触媒及び第3固体電解質を含むスラリーを塗布し、焼結させて中間層58とする。次いで、中間層58の表面に第1固体電解質を含むスラリーを塗布し、焼結させて電解質薄膜52とする。さらに、電解質薄膜52の表面に、空気極材料を含むスラリーを塗布し、焼結させて空気極56とする。このようにして得られた電解質電極接合体60の両面をセパレータ62、62で挟持すれば、図1に示すような構造を備えた支持膜式SOFC50が得られる。

【0049】なお、中間層58、電解質薄膜52及び空気極56の塗布方法としては、スクリーン印刷法、ハケ塗り法、スプレー法、ディッピング法等、種々の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。また、上述した例では、燃料極支持体54、中間層58、

電解質薄膜52及び空気極56を、それぞれ、個別に焼結させているが、各層の最適な焼結温度が近い場合には、隣接する2以上の層を同時に共焼結させても良い。

【0050】

【実施例】（実施例1）以下の手順に従い、支持膜式SOFCを作製した。まず、酸化ニッケルと、 $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ （以下、これを「3YSZ」という。）組成を有する粉末とを、重量比で4：6となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この粉末をドクターブレード成形により板状に成形し、1000℃にて焼成して、燃料極支持体を得た。得られた燃料極支持体の厚さは、約0.3mmであった。

【0051】次に、酸化ニッケルと、 $(ZrO_2-11mol\%Sc_2O_3)99wt\%-Al_2O_31wt\%$ （以下、これを「11S1A」という。）組成を有する粉末とを、重量比で4：6となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。次に、この混合粉末にバインダーを加えてスラリーとし、このスラリーをスクリーン印刷法により燃料極支持体表面に塗布して中間層とし、これを1300℃で焼成した。

【0052】次に、11S1A粉末にバインダーを添加してスラリー状とし、このスラリーをディッピングにより中間層の表面に塗布して電解質薄膜とし、これを1450℃で焼成した。

【0053】次に、 $LaO_{0.8}SrO_{0.2}MnO_3$ （以下、これを「LSM」という。）と、8YSZ粉末とを重量比で8：2となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この空気極材料にバインダーを添加し、電解質薄膜の表面にスクリーン印刷法により塗布して空気極とし、これを1150℃で焼成した。さらに、得られた四層構造の電解質電極接合体の両側をセパレータで挟み、支持膜式SOFCを得た。

【0054】（比較例1）以下の手順に従い、支持膜式SOFCを作製した。まず、酸化ニッケルと、8YSZ粉末とを、重量比で4：6となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この粉末をドクターブレード成形により板状に成形し、1000℃にて焼成して、燃料極支持体を得た。得られた燃料極支持体の厚さは、約1mmであった。

【0055】次に、11S1A粉末にバインダーを添加してスラリー状とし、このスラリーをディッピングにより燃料極支持体の表面に塗布して電解質薄膜とし、これを1450℃で焼成した。

【0056】次に、LSMと、8YSZ粉末とを重量比で8：2となるように秤量し、ボールミルで24時間混合した後、乾燥させた。この空気極材料にバインダーを添加し、電解質薄膜の表面にスクリーン印刷法により塗布して空気極とし、これを1150℃で焼成した。さらに、得られた三層構造の電解質電極接合体の両側をセパ

レータで挟み、支持膜式SOFCを得た。

【0057】実施例1及び比較例1で得られた支持膜式SOFCを用いて、発電試験を行った。なお、発電温度は、750℃とし、燃料ガスには、水素を用いた。また、酸化剤ガスには、酸素又は空気を用いた。

【0058】図3に、燃料極に水素を供給し、空気極に酸素を供給したときの電流密度と出力電圧及び出力密度との関係を示す。同一電流密度の条件下における出力電圧を比較すると、実施例1の支持膜式SOFCの方が、比較例1の支持膜式SOFCより、出力電圧が高いことがわかる。また、比較例1の場合、最大出力密度は、約0.7W/cm<sup>2</sup>であるのに対し、実施例1の場合、最大出力密度は、約1.0W/cm<sup>2</sup>まで向上していることがわかる。

【0059】また、図4に、燃料極に水素を供給し、空気極に空気を供給したときの電流密度と出力電圧及び出力密度との関係を示す。図4においても同様に、同一電流密度の条件下における出力電圧は、実施例1の方が、比較例1より高いことがわかる。また、比較例1の場合、最大出力密度は、約0.53W/cm<sup>2</sup>であるのに対し、実施例1の場合、最大出力密度は、約0.7W/cm<sup>2</sup>まで向上していることがわかる。

【0060】実施例1及び比較例1で得られた支持膜式SOFCは、いずれも、電解質薄膜として8YSZを用いた従来の支持膜式SOFCに比して、高い最大出力密度が得られている。これは、電解質薄膜として、8YSZよりも酸素イオン導電率の高いScSZを用いているためである。

【0061】また、実施例1の支持膜式SOFCは、比較例1の支持膜式SOFCよりも高い最大出力密度が得られている。これは、実施例1の場合、燃料極支持体の構成材料として、8YSZよりも強度の高い3YSZを用いているために、燃料極支持体の厚さを薄くすることができ、これによって、燃料極支持体のガス透過性が向上したためである。また、実施例1の場合、電解質薄膜と燃料極支持体の間に中間層が設けられているので、燃料ガスに対する活性が向上し、電解質薄膜と燃料極支持体との間の界面抵抗が低下したためである。

【0062】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

#### 【0063】

【発明の効果】本発明は、支持膜式SOFCの燃料極支持体として、第1触媒と、高強度を有する第2固体固体電解質とのサーメットを用いているので、電池が割れにくくなり、信頼性が向上するという効果がある。また、燃料極支持体の厚さを薄くできるので、単位体積当たりの出力密度が向上するという効果がある。

【0064】また、電解質薄膜を構成する第1固体電解質として、9～12mol%のスカンジウム（Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を含むスカンジウム安定化ジルコニアを用いた場合には、電解質薄膜自体の比抵抗が下がるので、支持膜式SOFCの出力がさらに向上するという効果がある。

【0065】さらに、電解質薄膜と燃料極支持体の間に、第2触媒と、低温における酸素イオン導電率の高い第3固体電解質とのサーメットからなる中間層を設けた場合には、電解質薄膜と燃料極支持体との界面抵抗が低下するので、SOFCの発電性能がさらに向上するという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る支持膜式SOFCの概略構成図である。

【図2】 SOFCの開回路電圧と、実際に得られる出力電圧の一般的関係を示す模式図である。

【図3】 燃料ガス及び酸化剤ガスとして、それぞれ、水素及び酸素を用いた場合における支持膜式SOFCの電流密度と、出力電圧及び出力密度との関係を示す図である。

【図4】 燃料ガス及び酸化剤ガスとして、それぞれ、水素及び空気をを用いた場合における支持膜式SOFCの電流密度と、出力電圧及び出力密度との関係を示す図である。

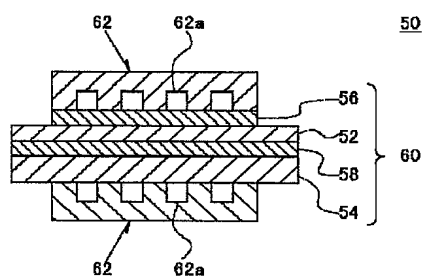
【図5】 図5(a)は、自立膜式SOFCの概略構成図であり、図5(b)は、支持膜式SOFCの概略構成図である。

#### 【符号の説明】

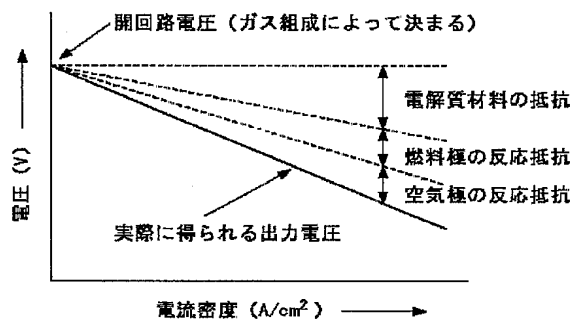
- 50 支持膜式固体電解質型燃料電池（支持膜式SOFC）
- 52 電解質薄膜
- 54 燃料極支持体
- 56 空気極
- 58 中間層
- 60 電解質電極接合体



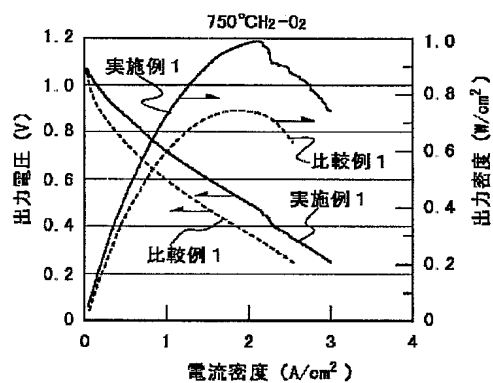
【図1】



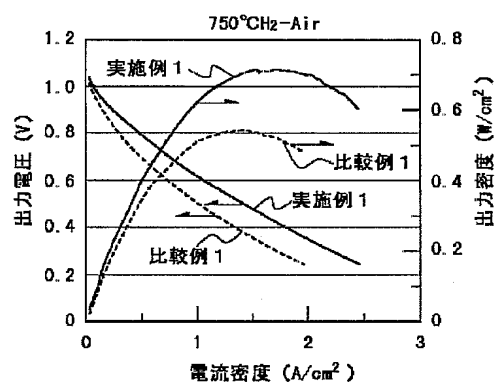
【図2】



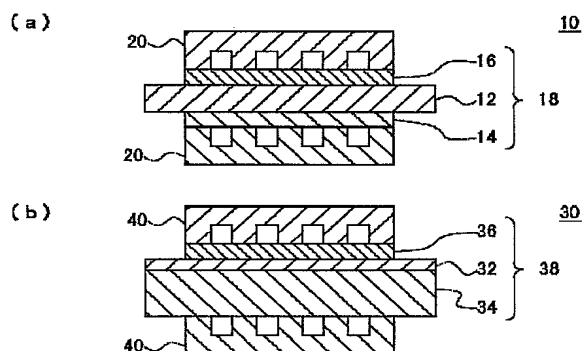
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 EE02 EE13 HH05  
HH06 HH09  
5H026 AA06 EE02 EE13 HH05 HH06  
HH09

\* NOTICES \*

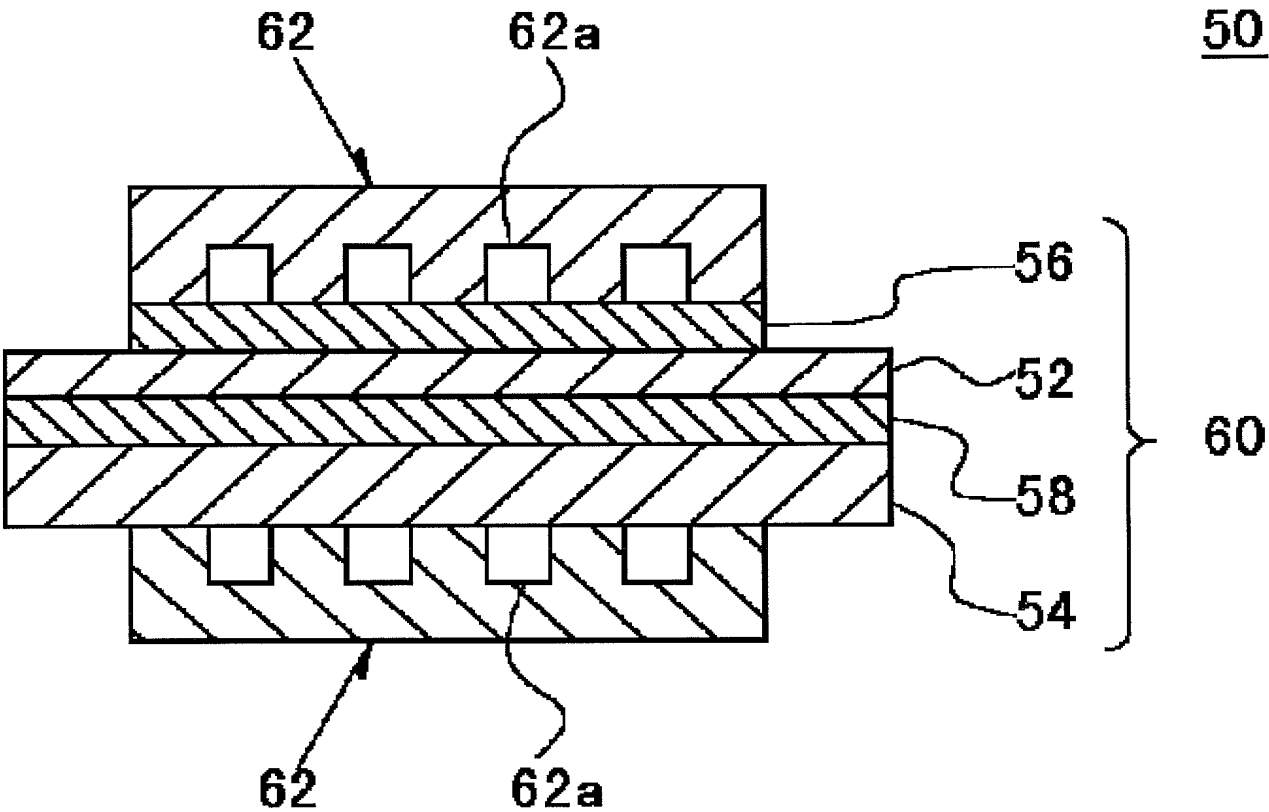
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

- [Claim(s)]
- [Claim 1] Said fuel electrode base material is a supporting lamella type solid oxide fuel cell characterized by consisting of a cermet with the 2nd solid electrolyte in which the oxygen ion conductivity the 1st catalyst and whose bending strength are 500 or more MPas is shown in the supporting lamella type solid oxide fuel cell equipped with the electrolyte electrode zygote which joined the fuel electrode base material to one field of the electrolyte thin film which consists of the 1st solid electrolyte in which oxygen ion conductivity is shown, and joined the air pole to the field of another side of said electrolyte thin film.
- [Claim 2] Said 2nd solid electrolyte is a supporting lamella type solid oxide fuel cell according to claim 1 which is the yttria stabilized zirconia containing 2-4-mol % of yttria (Y2O3).
- [Claim 3] Said 2nd solid electrolyte is a supporting lamella type solid oxide fuel cell according to claim 1 which is the scandia fully stabilized zirconia containing 3-6-mol % of scandia (Sc 2O3).
- [Claim 4] Said 1st solid electrolyte is a supporting lamella type solid oxide fuel cell according to claim 1, 2, or 3 which is the scandia fully stabilized zirconia containing 9-12-mol % of scandia (Sc 2O3).
- [Claim 5] The supporting lamella type solid oxide fuel cell according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by preparing the interlayer who consists of a cermet of the 2nd catalyst and the 3rd solid electrolyte whose oxygen ion conductivity in 800 degrees C is 0.1 or more S/cm between said electrolyte thin films and said fuel electrode base materials.
- [Claim 6] Said 3rd solid electrolyte is a supporting lamella type solid oxide fuel cell according to claim 5 which is the scandia fully stabilized zirconia containing 9-12-mol % of scandia (Sc 2O3).

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a supporting lamella type solid oxide fuel cell suitable as the distributed power source in a city, a cogeneration system, an automotive fuel cell, etc. in more detail about a supporting lamella type solid oxide fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] A solid oxide fuel cell (this is hereafter called "SOFC".) is a fuel cell which used the oxygen ion conductivity solid electrolyte as an electrolyte. The cell structure is a cylinder method, a monotonous method, and really divided roughly into a laminating method. Among these, a monotonous method has the advantage that the power density per unit volume is also high, in order that generating efficiency may carry out the laminating of the thin high and cell, since internal resistance is comparatively small.

[0003] SOFC of a monotonous method is further divided roughly into a self-supported film type and a supporting lamella type. The outline block diagram of SOFC of a self-supported film type is shown in drawing 5 (a). In drawing 5 (a), SOFC10 of a self-supported film type takes the structure which joined the thin fuel electrode 14 and thin air pole 16 of thickness, considered as the electrolyte electrode zygote 18, and inserted both sides of this electrolyte electrode zygote 18 into both sides of the independent electrolyte plate 12 with a thickness of 300-500 micrometers with separators 20 and 20.

[0004] Since the operating temperature of SOFC10 of a self-supported film type is generally about 1000 degrees C, a cell reaction advances promptly. Moreover, since internal reforming is possible, miniaturization of a cell and efficient-izing are possible. Furthermore, SOFC of a self-supported film type has many research track records, and dependability and endurance are checked.

[0005] However, SOFC10 of a self-supported film type takes long duration to carry out a temperature up to operating temperature. Moreover, it is necessary to use the expensive ingredient which has thermal resistance in the edge strip of SOFC10, and there is a problem that a gas seal is also difficult. In order to avoid this, it is necessary to lower the operating temperature of SOFC10 but, and only by lowering the operating temperature of SOFC10, resistance of an electrolyte plate 12 increases and a big output is not obtained. This is for falling, so that the conductivity of an oxygen ion conductivity solid electrolyte generally becomes low temperature depending on temperature.

[0006] On the other hand, as shown in drawing 5 (b), SOFC30 of a supporting lamella type About the very thin electrolyte thin film 32 of thickness, it is a fuel electrode with thick thickness (this is hereafter called "fuel electrode base material".). It supports by 34, and further, the air pole 36 with thin thickness is joined to the field of another side of the electrolyte thin film 32, it considers as the electrolyte electrode zygote 38, and the structure which faced across both sides of this electrolyte electrode zygote 38 with separators 40 and 40 is taken.

[0007] Since resistance of the electrolyte thin film 32 is proportional to specific resistance and thickness, if the thickness is made thin even if the specific resistance of the electrolyte thin film 32 increases, it can lower resistance of the electrolyte thin film 32 whole. Therefore, SOFC30 of a supporting lamella type can lower operating temperature to about 700-850 degrees C, without reducing an output. Moreover, by this, since cheap stainless steel etc. can be used for an edge strip, low cost-ization of SOFC30 can be attained. Furthermore, since a heating up time is shortened and a gas seal is also easy-ized, the convenience of SOFC30 and endurance can be raised.

[0008] Generally in SOFC30 of such a supporting lamella type, nickel and a cermet with the yttria stabilized zirconia (this is hereafter called "8YSZ".) which has  $ZrO_2$ -8mol% $Y_2O_3$  presentation are used for the fuel electrode base material 34. Moreover, it is common to the electrolyte thin film 32 to use 8YSZ (for example, the volume "SOLIDOXIDE FUEL CELL VI" and on S.C.Singhal M.Dokiya, p822-p829, reference.).

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A fuel electrode base material is for supplying fuel gas to near the electrolyte thin film, and discharging a resultant outside, and consists of a porous body which has gas permeability at the same time it delivers and receives an electron. Moreover, the 8YSZ itself is an ingredient with weak reinforcement. Therefore, a cell tends to break and the conventional supporting lamella type SOFC using nickel-8YSZ as a fuel electrode base material has the problem that dependability is missing.

[0010] On the other hand, if thickness of a fuel electrode base material is thickened, since the reinforcement of a fuel electrode base material will increase, dependability becomes high. However, when the thickness of a fuel electrode base material increases, there is a problem that gas permeability falls and the output of SOFC declines. Moreover, SOFC of a monotonous method has that raw material cost increases since the amount of the ingredient used increases, and the problem that the increase of the thickness of the whole stack and the power density per unit volume decline, so that a fuel electrode base material becomes thick, since it is common to be used as a stack which carried out two or more laminatings of this.

[0011] Moreover, in order to raise the output of the supporting lamella type SOFC, it is important to lower resistance of an electrolyte thin film. On the other hand, the oxygen ion conductivity of a solid electrolyte is mostly decided by ingredient presentation. Therefore, in order to lower further resistance of the electrolyte thin film in low temperature, using the conventional 8YSZ(s) as an electrolyte thin film, it is necessary to make thickness of an electrolyte thin film still thinner. However, since the function as a separator to separate reactant gas is also required, an electrolyte thin film will become difficult [ it / to secure airtightness ], if thickness becomes thin too much. Therefore, there is a limitation in the high increase in power of the supporting lamella type SOFC by thin-film-izing of an electrolyte membrane.

[0012] It is reliable, high power is obtained and, moreover, the technical problem which this invention tends to solve is to offer the supporting lamella type SOFC with high power density per unit volume.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In the supporting-lamella type solid oxide fuel cell equipped with the electrolyte electrode zygote which this invention joined the fuel electrode base material to one field of the electrolyte thin film which consists of the 1st solid electrolyte in which oxygen ion conductivity is shown in order to solve the above-mentioned technical problem, and joined the air pole to the field of another side of said electrolyte thin film, said fuel electrode base material makes it a summary to consist of a cermet of the 1st catalyst and the 2nd solid electrolyte in which the oxygen ion conductivity whose bending strength is 500 or more MPas is shown.

[0014] If the 2nd solid electrolyte which has high intensity is used for a fuel electrode base material, the reinforcement of a fuel electrode base material will increase. Therefore, a cell stops being divided easily and the dependability of the supporting lamella type SOFC improves. Moreover, since thickness of a fuel electrode base material can be made thin, the power density per unit volume improves.

[0015] In this case, said 1st solid electrolyte which constitutes an electrolyte thin film has the desirable scandia fully stabilized zirconia containing 9-12-mol % of scandia (Sc 2O<sub>3</sub>). The scandia fully stabilized zirconia containing the scandia of the specified quantity has high oxygen ion conductivity as compared with 8YSZ. Therefore, if this is used as an electrolyte thin film, the specific resistance of the electrolyte thin film itself can be lowered, and the output of the supporting lamella type SOFC can be raised further.

[0016] Moreover, it is desirable to prepare the interlayer who consists of a cermet of the 2nd catalyst and the 3rd solid electrolyte whose oxygen ion conductivity in 800 degrees C is 0.1 or more S/cm between said electrolyte thin films and said fuel electrode base materials. If the interlayer containing the 3rd solid electrolyte with high oxygen ion conductivity is prepared between an electrolyte thin film and a fuel electrode base material, the interfacial resistance of an electrolyte thin film and a fuel electrode base material will fall. Therefore, the generation-of-electrical-energy engine performance of the supporting lamella type SOFC can be raised further.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Below, the supporting lamella type SOFC concerning the gestalt of 1 operation of this invention is explained at a detail. The supporting lamella-type SOFC sectional view which starts the gestalt of this operation at drawing 1 is shown. In drawing 1, the supporting lamella type SOFC50 takes the structure which faced across both sides of the electrolyte electrode zygote 60 with separators 62 and 62. Moreover, the electrolyte electrode zygote 60 is equipped with the electrolyte thin film 52, the fuel electrode base material 54, the air pole 56, and the interlayer 58.

[0018] Introduction and the electrolyte thin film 52 are explained. The electrolyte thin film 52 is a thin film which consists of the 1st solid electrolyte in which oxygen ion conductivity is shown. As a solid electrolyte in which oxygen ion conductivity is shown, although various ingredients are known, even if it is which solid electrolyte in this invention,

it can use as an electrolyte thin film 52, and is not limited especially.

[0019] Specifically as the 1st solid electrolyte used for the electrolyte thin film 52, YSZ which added 8-10-mol % of yttria as a stabilizing agent, the calcia fully stabilized zirconia (CSZ) which added 9-12-mol % of calcia (CaO) as a stabilizing agent, the scandia fully stabilized zirconia (ScSZ) which added 9-12-mol % of scandia (Sc 2O<sub>3</sub>) as a stabilizing agent are mentioned as a suitable example. Especially, since ScSZ has high oxygen ion conductivity as compared with other ingredients, it is suitable especially as the 1st solid electrolyte.

[0020] When using ScSZ as the 1st solid electrolyte, 9-12-mol% of the scandia content in ScSZ is desirable. Since the oxygen ion conductivity of the electrolyte thin film 52 falls that a scandia content is less than [ 9mol% ], it is not desirable. Moreover, if a scandia content exceeds 12-mol%, since the oxygen ion conductivity of the electrolyte thin film 52 will fall, it is not desirable. The scandia content of ScSZ is 10-11-mol% still more preferably.

[0021] Moreover, although the 1st solid electrolyte may be ScSZ which dissolved only scandia, it may carry out minute amount addition of yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) or Seria (CeO<sub>2</sub>) further. When adding yttria further to ScSZ, as for the content, less than [ 2mol% ] is desirable. If a yttria content exceeds two-mol%, since the oxygen ion conductivity of the electrolyte thin film 52 will fall, it is not desirable. A yttria content is 0.5-1-mol% still more preferably.

[0022] Moreover, when adding Seria further to ScSZ, as for the content, less than [ 2mol% ] is desirable. If the Seria content exceeds two-mol%, since the oxygen ion conductivity of the electrolyte thin film 52 will fall, it is not desirable. The Seria content is 0.5-1-mol% still more preferably.

[0023] Moreover, the 1st solid electrolyte may be the complex of ScSZ and an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>). When making ScSZ and an alumina compound-ize, as for an alumina content, less than [ 2wt% ] is desirable to ScSZ. If an alumina content exceeds 2wt(s)%, since the oxygen ion conductivity of the electrolyte thin film 52 will fall, it is not desirable. An alumina content is 0.5 - 1wt% still more preferably.

[0024] Furthermore, the 1st solid electrolyte may make yttria or either of Seria dissolve further to ScSZ, or may make both sides dissolve. Moreover, an alumina may be further compound-ized to ScSZ to which the 1st solid electrolyte made yttria, one side of Seria, or both sides dissolve.

[0025] In addition, in the operating temperature of the supporting lamella type SOFC50, the thickness of the electrolyte thin film 52 is determined in consideration of combination with the quality of the material, the fuel electrode base material 54 mentioned later and an air pole 56, and an interlayer 58 so that predetermined oxygen ion conductivity and sufficient airtightness may be acquired. The thickness of the electrolyte thin film 52 is usually about 10-20 micrometers.

[0026] Next, the fuel electrode base material 54 is explained. The fuel electrode base material 54 is for supporting the electrolyte thin film 52, and the cermet of the 2nd solid electrolyte to which oxygen ion conductivity is indicated to be the 1st catalyst is used in the supporting lamella type SOFC50 concerning the gestalt of this operation.

[0027] Here, what has high activity [ as opposed to fuel gas in the 1st catalyst which constitutes some fuel electrode base materials 54 ] is used. Specifically as such a catalyst, nickel (nickel), cobalt (Co), a ruthenium (Ru), etc. are mentioned as a suitable example. In the gestalt of this operation, even if it is which catalyst mentioned above, it can use as the 1st catalyst and is not limited especially. The content of the 1st catalyst in the fuel electrode base material 54 is defined according to the class of the 1st catalyst to be used, the actuation conditions of the supporting lamella type SOFC50, etc. so that a three-phase zone may be maintained and need properties, such as a coefficient of thermal expansion equivalent to an electrolyte, may be acquired whenever [ predetermined electronic conduction ] in the operating temperature of the supporting lamella type SOFC50.

[0028] The ingredient which has high intensity is used for the 2nd solid electrolyte which constitutes some other fuel electrode base materials 54. Specifically, the 2nd solid electrolyte has the desirable ingredient whose bending strength is 500 or more MPas. In addition, bending strength here means the value measured about the sintered compact of 95% or more of relative density which consists only of the 2nd solid electrolyte. In order to obtain the supporting lamella type SOFC50 which has high dependability, the 2nd solid electrolyte has especially the desirable thing whose bending strength is 1000 or more MPas.

[0029] As an example of the 2nd solid electrolyte which fulfills such conditions, the scandia fully stabilized zirconia containing 3-6-mol % of scandia (Sc 2O<sub>3</sub>) is mentioned as a suitable example, for example. If a scandia content becomes less than [ 3mol% ], since the oxygen ion conductivity of the fuel electrode base material 54 will fall, it is not desirable. On the other hand, if a scandia content exceeds six-mol%, since the bending strength of the fuel electrode base material 54 will fall, it is not desirable.

[0030] Moreover, as other examples of the 2nd solid electrolyte, the yttria stabilized zirconia containing 2-4-mol % of yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is mentioned as a suitable example, for example. If a yttria content becomes less than [ 2mol% ], since the oxygen ion conductivity of the fuel electrode base material 54 will fall, it is not desirable. On the other hand, if a

yttria content exceeds four-mol%, since the bending strength of the fuel electrode base material 54 will fall, it is not desirable.

[0031] Next, an air pole 56 is explained. An air pole 56 is a thin film-like electrode joined by the field of another side of the electrolyte thin film 52. Generally the ingredient which has high electronic conductivity stably chemically under a hot oxygen ambient atmosphere is used for an air pole 56. Specifically as such an ingredient, the multiple oxide of noble metals, such as platinum, LaSrMnO<sub>3</sub>, LaCaMnO<sub>3</sub>, LaMgMnO<sub>3</sub> and LaSrCoO<sub>3</sub>, and LaCaCoO<sub>3</sub> grade is mentioned as a suitable example.

[0032] In this invention, even if it is which ingredient mentioned above, it can be used as an air pole 56 and limited especially. Moreover, an air pole 56 may be the complex of the ingredient and oxygen ion conductivity solid electrolytes, such as YSZ, which may contain only the ingredient mentioned above and were mentioned above.

[0033] Next, an interlayer 58 is explained. An interlayer 58 consists of a cermet of the 2nd catalyst and the 3rd solid electrolyte in which oxygen ion conductivity is shown. Here, what has high activity [ as opposed to fuel gas in the 2nd catalyst which constitutes some interlayers 58 ] is used. Specifically as such a catalyst, nickel (nickel), cobalt (Co), a ruthenium (Ru), etc. are mentioned as a suitable example. In the gestalt of this operation, even if it is which catalyst mentioned above, it can use as the 2nd catalyst and is not limited especially.

[0034] Moreover, the content of the 2nd catalyst in an interlayer 58 is defined according to the class of the 2nd catalyst to be used, the actuation conditions of the supporting lamella type SOFC50, etc. so that a three-phase zone may be maintained and need properties, such as a coefficient of thermal expansion equivalent to an electrolyte, may be acquired whenever [ predetermined electronic conduction ] in the operating temperature of the supporting lamella type SOFC50. Furthermore, an ingredient which may use the same ingredient as the 1st catalyst included in the fuel electrode base material 54, or is different may be used for the 2nd catalyst included in an interlayer 58.

[0035] The ingredient which has high oxygen ion conductivity is used for the 3rd solid electrolyte which constitutes some other interlayers 58. Specifically, the 3rd solid electrolyte has the desirable ingredient whose oxygen ion conductivity in 800 degrees C is 0.1 or more S/cm. As an example of the 3rd solid electrolyte which fulfills such conditions, ScSZ containing 9-12-mol % of scandia (Sc 2O<sub>3</sub>) is mentioned as a suitable example, for example. If a scandia content becomes less than [ 9mol% ], since an interlayer's 58 oxygen ion conductivity will fall and a high output will not be obtained, it is not desirable. On the other hand, if a scandia content exceeds 12-mol%, since an interlayer's 58 oxygen ion conductivity will fall similarly, it is not desirable. The scandia content of ScSZ is 10-11-mol% still more preferably.

[0036] In addition, the point that ScSZ used as the 3rd solid electrolyte may dissolve only scandia, or minute amount addition of any one or more sorts of yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Seria (CeO<sub>2</sub>), or the alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) may be carried out further in addition to scandia is the same as that of the case where ScSZ is used as the 1st solid electrolyte. Moreover, when less than [ 2mol% ] makes a desirable point and an alumina compound-ize, the point of yttria and the addition of Seria that less than [ 2wt% ] is desirable is the same as that of the case of the 1st solid electrolyte mentioned above. Furthermore, the 1st solid electrolyte used for the electrolyte thin film 52 and the 3rd solid electrolyte used for an interlayer 58 may be the same quality of the materials, or may be the different quality of the material.

[0037] Next, a separator 62 is explained. A separator 62 is for supplying fuel gas and oxidant gas to the fuel electrode base material 54 and an air pole 56, respectively. Therefore, gas-passageway 62a for supplying reactant gas is prepared in each separator 62, respectively. Moreover, a separator 62 is also a charge collector for taking out the electrical and electric equipment generated with the electrolyte electrode zygote 60. Therefore, the ingredients (for example, lanthanum chromite system oxide etc.) which fulfill conditions, such as stable being a thing, that electronic conduction nature is high, and having airtightness, in operating temperature are used for a separator 62.

[0038] Next, an operation of the supporting lamella type SOFC50 concerning the gestalt of this operation is explained. Drawing 2 is the mimetic diagram showing the general relation between the open-circuit voltage of SOFC, and the output voltage actually obtained. Generally the open-circuit voltage of SOFC is decided by the presentation of the fuel gas supplied to a fuel electrode. Moreover, as shown in drawing 2, the difference of open-circuit voltage and the output voltage obtained when a current is actually passed to SOFC, i.e., the magnitude of an overvoltage, is decided by magnitude of resistance of an electrolyte ingredient, reaction resistance of a fuel electrode, and reaction resistance of an air pole. In order to raise the output of SOFC, it is necessary to make this overvoltage small.

[0039] On the other hand, if the operating temperature of SOFC is lowered, since the oxygen ion conductivity of an electrolyte ingredient will fall, resistance of an electrolyte ingredient increases and the rate of occupying to an overvoltage becomes high. In the conventional supporting lamella type SOFC, the technique of lowering resistance of the whole electrolyte ingredient is used by thin-film-izing an electrolyte and supporting the thin-film-ized electrolyte with a fuel electrode base material.

[0040] However, in the conventional supporting lamella type SOFC, it was common as a fuel electrode base material to have used the cermet of nickel-8YSZ. Although 8YSZ(s) have high oxygen ion conductivity relatively, bending strength is about 300 MPa(s) and has the fault that material strength is weak. Therefore, when this is used as an ingredient of a fuel electrode base material, a cell tends to break and there is a problem that dependability is missing. On the other hand, if a fuel electrode base material is thickened in order to avoid this, the gas permeability of a fuel electrode base material will fall. This serves as reaction resistance of a fuel electrode, and appears, and it becomes the cause of reducing an output.

[0041] On the other hand, since the 2nd solid electrolyte with which the supporting lamella type SOFC50 concerning this invention has high intensity, such as YSZ which dissolved 2-4-mol% [ for example, ] yttria as a component of the fuel electrode base material 54, and ScSZ which dissolved 3-6-mol % of scandia, is used, the reinforcement of the fuel electrode base material 54 becomes high. Therefore, a cell stops being divided easily and the dependability of the supporting lamella type SOFC50 improves.

[0042] Moreover, the thickness can be made thin, without reducing the dependability, when the reinforcement of the fuel electrode base material 54 increased. For example, although the thickness needed to be set to about 1mm in order to have prevented the crack of a cell when nickel-8YSZ was used for a fuel electrode base material, according to this invention, thickness of the fuel electrode base material 54 can be made thin to about 0.3mm. Therefore, the gas permeability of the fuel electrode base material 54 improves, and the generation-of-electrical-energy output of the supporting lamella type SOFC50 improves. Moreover, the thickness of the whole stack which carried out the laminating of such a supporting lamella type SOFC50 also becomes thin, and its power density per unit volume improves. Furthermore, since the amount of the ingredient used decreases, the raw material cost of SOFC10 is reducible.

[0043] Moreover, in the conventional supporting lamella type SOFC, 8YSZ(s) were used as an electrolyte thin film. The oxygen ion conductivity of the electrolyte in the operating temperature of the low-temperature actuation mold SOFC needs to make thickness of an electrolyte thin film still thinner, in order to lower resistance of an electrolyte thin film further, using 8YSZ(s) as an electrolyte ingredient, since it is mostly decided by ingredient presentation. However, it will become difficult to maintain airtightness, if the thickness of an electrolyte thin film is too thin. Therefore, there is a limitation in improvement in an output by electrolytic thin-film-izing.

[0044] On the other hand, it replaces with the conventional 8YSZ(s) as an electrolyte ingredient, and if the solid electrolyte ingredient which has hyperoxia ion conductivity, such as ScSZ which dissolved the scandia of the specified quantity, is used, the specific resistance of the electrolyte thin film itself can be lowered. Therefore, even if the thickness of an electrolyte thin film is the same as that of the former, a high generation-of-electrical-energy output is obtained.

[0045] Furthermore, in the conventional supporting lamella type SOFC, the electrolyte electrode zygote has a fuel electrode base material, an electrolyte thin film, and 3 layer structures of an air pole. In the supporting lamella type SOFC equipped with such an electrolyte electrode zygote, if the ingredient which has high intensity is used as a solid electrolyte which constitutes a fuel electrode base material, the interfacial resistance between an electrolyte thin film and a fuel electrode base material will become large, and will become the cause of increasing an overvoltage.

[0046] On the other hand, if the interlayer 58 containing the 3rd solid electrolyte with high oxygen ion conductivity is made to intervene between the fuel electrode base material 54 and the electrolyte thin film 52 like the supporting lamella type SOFC50 concerning the gestalt of this operation and the electrolyte electrode zygote 60 is made into 4 layer structures, interfacial resistance between the electrolyte thin film 52 and the fuel electrode base material 54 can be made small. Therefore, increase of the overvoltage resulting from interfacial resistance is suppressed, and the generation-of-electrical-energy engine performance of the supporting lamella type SOFC50 improves further.

[0047] Next, the manufacture approach of the supporting lamella type SOFC50 concerning the gestalt of this operation is explained. The supporting lamella type SOFC50 concerning the gestalt of this operation is producible with the following procedures. That is, first, the 1st catalyst and the 2nd solid electrolyte are mixed by the predetermined ratio, and this is fabricated to tabular. In addition, as the shaping approach, various approaches, such as a press-forming method and a doctor blade method, can be used, and it is not limited especially. Subsequently, the acquired Plastic solid is sintered at predetermined temperature, and it considers as the fuel electrode base material 54.

[0048] Next, the slurry containing the 2nd catalyst and the 3rd solid electrolyte is made to apply and sinter on the fuel electrode base material 54, and it considers as an interlayer 58. Subsequently, an interlayer's 58 front face is made to apply and sinter the slurry containing the 1st solid electrolyte, and it considers as the electrolyte thin film 52.

Furthermore, the front face of the electrolyte thin film 52 is made to apply and sinter the slurry containing an air pole ingredient, and it considers as an air pole 56. Thus, if both sides of the obtained electrolyte electrode zygote 60 are



\*\*\*\*(ed) with separators 62 and 62, the supporting lamella type SOFC50 equipped with structure as shown in drawing 1 will be obtained.

[0049] In addition, as the method of application of an interlayer 58, the electrolyte thin film 52, and an air pole 56, various approaches, such as screen printing, the brush applying method, a spray method, and a dipping method, can be used, and it is not limited especially. Moreover, when the optimal sintering temperature of each class is near, coincidence may be made to co-sinter two or more adjoining layers in the example mentioned above, although the fuel electrode base material 54, the interlayer 58, the electrolyte thin film 52, and the air pole 56 are made to sinter according to an individual, respectively.

[0050]

[Example] (Example 1) The supporting lamella type SOFC was produced according to the following procedures. First, nickel oxide and the powder which has  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  (this is hereafter called "3YSZ".) presentation were dried after carrying out weighing capacity so that it may be set to 4:6 by the weight ratio, and mixing with a ball mill for 24 hours. This powder was fabricated to tabular with doctor blade shaping, it calcinated at 1000 degrees C, and the fuel electrode base material was obtained. The thickness of the obtained fuel electrode base material was about 0.3mm.

[0051] Next, nickel oxide and the powder which has a  $99(\text{ZrO}_2\text{-}11\text{mol}\%\text{Sc}_2\text{O}_3)$  wt%-aluminum $2\text{O}_3$ 1wt% (this is hereafter called "11S1A".) presentation were dried after carrying out weighing capacity so that it may be set to 4:6 by the weight ratio, and mixing with a ball mill for 24 hours. Next, the binder was added to this mixed powder and it considered as the slurry, and this slurry was applied to the fuel electrode support surface with screen printing, it considered as the interlayer, and this was calcinated at 1300 degrees C.

[0052] Next, the binder was added to 11S1A powder, and it considered as the shape of a slurry, and this slurry was applied on the surface of the interlayer by dipping, it considered as the electrolyte thin film, and this was calcinated at 1450 degrees C.

[0053] Next, it was made to dry after carrying out weighing capacity of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (this is hereafter called "LSM".) and the 8YSZ powder so that it may be set to 8:2 by the weight ratio, and mixing with a ball mill for 24 hours. The binder was added into this air pole ingredient, and it applied to the front face of an electrolyte thin film with screen printing, and considered as the air pole, and this was calcinated at 1150 degrees C. Furthermore, the both sides of the electrolyte electrode zygote of 4 acquired layer structures were inserted with the separator, and the supporting lamella type SOFC was obtained.

[0054] (Example 1 of a comparison) The supporting lamella type SOFC was produced according to the following procedures. First, nickel oxide and 8YSZ powder were dried after carrying out weighing capacity so that it may be set to 4:6 by the weight ratio, and mixing with a ball mill for 24 hours. This powder was fabricated to tabular with doctor blade shaping, it calcinated at 1000 degrees C, and the fuel electrode base material was obtained. The thickness of the obtained fuel electrode base material was about 1mm.

[0055] Next, the binder was added to 11S1A powder, and it considered as the shape of a slurry, and this slurry was applied to the front face of a fuel electrode base material by dipping, it considered as the electrolyte thin film, and this was calcinated at 1450 degrees C.

[0056] Next, it was made to dry after carrying out weighing capacity of LSM and the 8YSZ powder so that it may be set to 8:2 by the weight ratio, and mixing with a ball mill for 24 hours. The binder was added into this air pole ingredient, and it applied to the front face of an electrolyte thin film with screen printing, and considered as the air pole, and this was calcinated at 1150 degrees C. Furthermore, the both sides of the electrolyte electrode zygote of 3 acquired layer structures were inserted with the separator, and the supporting lamella type SOFC was obtained.

[0057] The generation-of-electrical-energy trial was performed using the supporting lamella type SOFC obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison. In addition, generation-of-electrical-energy temperature was made into 750 degrees C, and used hydrogen for fuel gas. Moreover, oxygen or air was used for oxidant gas.

[0058] The relation between the current density when supplying hydrogen to a fuel electrode and supplying oxygen to drawing 3 at an air pole, output voltage, and power density is shown. When the output voltage under the conditions of the same current density is compared, it turns out that the supporting lamella type SOFC of an example 1 has output voltage higher than the supporting lamella type SOFC of the example 1 of a comparison. Moreover, in the case of the example 1 of a comparison, in the case of an example 1, it turns out to maximum output consistencies being about 0.7 W/cm<sup>2</sup> that the maximum output consistency is improving up to about 1.0 W/cm<sup>2</sup>.

[0059] Moreover, the relation between the current density when supplying hydrogen to a fuel electrode and supplying air to drawing 4 at an air pole, output voltage, and power density is shown. It sets to drawing 4 and the output voltage under the conditions of the same current density is similarly understood that the example 1 is higher than the example 1 of a comparison. Moreover, in the case of the example 1 of a comparison, in the case of an example 1, it turns out to

maximum output consistencies being about 0.53 W/cm<sup>2</sup> that the maximum output consistency is improving up to about 0.7 W/cm<sup>2</sup>.

[0060] The high maximum output consistency is obtained as compared with the conventional supporting lamella type SOFC for which the supporting lamella type SOFC obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison all used 8YSZ(s) as an electrolyte thin film. This is because ScSZ with oxygen ion conductivity higher than 8YSZ is used as an electrolyte thin film.

[0061] Moreover, the maximum output consistency with the supporting lamella type SOFC of an example 1 higher than the supporting lamella type SOFC of the example 1 of a comparison is obtained. Since 3YSZ(s) with reinforcement higher than 8YSZ are used for this as a component of a fuel electrode base material in the case of the example 1, it is because thickness of a fuel electrode base material could be made thin and the gas permeability of a fuel electrode base material improved by this. Moreover, since the interlayer is prepared between the electrolyte thin film and the fuel electrode base material in the case of the example 1, it is because the activity over fuel gas improved and the interfacial resistance between an electrolyte thin film and a fuel electrode base material fell.

[0062] As mentioned above, although the gestalt of operation of this invention was explained to the detail, alterations various in the range which is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation at all, and does not deviate from the summary of this invention are possible for this invention.

[0063]

[Effect of the Invention] Since the cermet of the 1st catalyst and the 2nd solid-state solid electrolyte which has high intensity is used for this invention as a supporting lamella-type SOFC fuel electrode base material, a cell stops being divided easily and it is effective in dependability improving. Moreover, since thickness of a fuel electrode base material can be made thin, it is effective in the power density per unit volume improving.

[0064] Moreover, since the specific resistance of the electrolyte thin film itself falls when the scandia fully stabilized zirconia containing 9-12-mol % of scandia (Sc 2O<sub>3</sub>) is used as the 1st solid electrolyte which constitutes an electrolyte thin film, it is effective in the output of the supporting lamella type SOFC improving further.

[0065] Furthermore, since the interfacial resistance of an electrolyte thin film and a fuel electrode base material falls when the interlayer who consists of a cermet of an electrolyte thin film and the 3rd solid electrolyte with the 2nd catalyst and the oxygen ion conductivity in low temperature high between fuel electrode base materials is prepared, it is effective in the generation-of-electrical-energy engine performance of SOFC improving further.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a supporting lamella-type SOFC outline block diagram concerning this invention.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing the open-circuit voltage of SOFC, and the general relation of the output voltage actually obtained.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation between the current density of the supporting lamella type SOFC at the time of using hydrogen and oxygen, and output voltage and power density as fuel gas and oxidant gas, respectively.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation between the current density of the supporting lamella type SOFC at the time of using hydrogen and air, and output voltage and power density as fuel gas and oxidant gas, respectively.

[Drawing 5] Drawing 5 (a) is a self-supported film-type SOFC outline block diagram, and drawing 5 (b) is a supporting lamella-type SOFC outline block diagram.

[Description of Notations]

50 Supporting Lamella Type Solid Oxide Fuel Cell (Supporting Lamella Type SOFC)

52 Electrolyte Thin Film

54 Fuel Electrode Base Material

56 Air Pole

58 Interlayer

60 Electrolyte Electrode Zygote

[Translation done.]

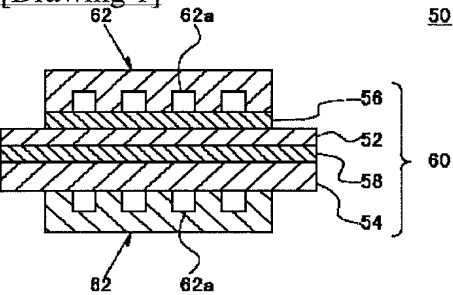
\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

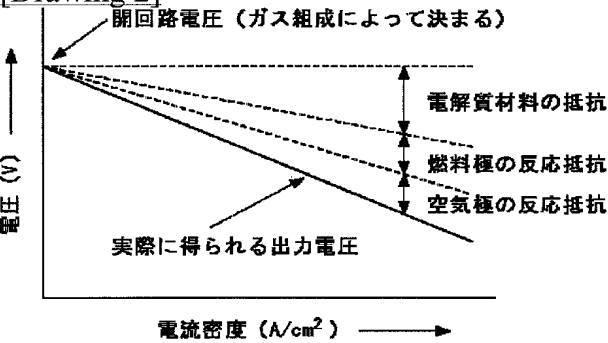
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

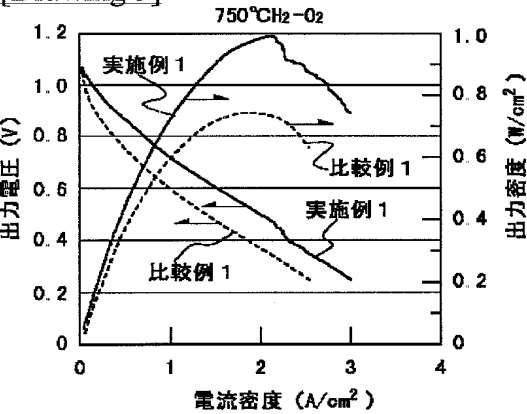
[Drawing 1]



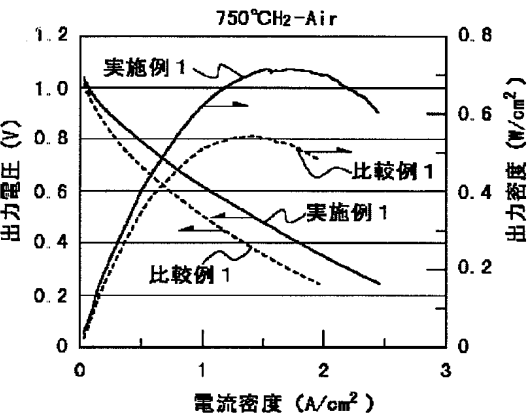
[Drawing 2]



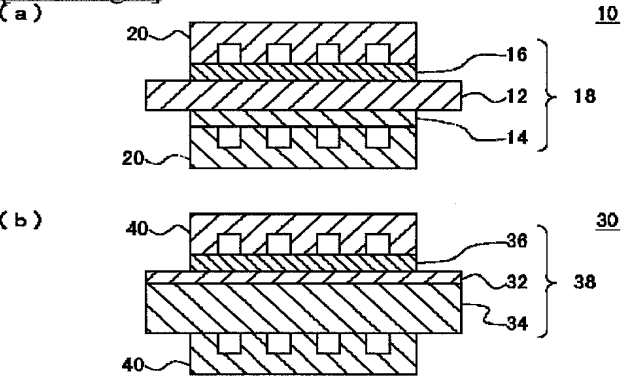
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]